Über einige Bromderivate des o- und p-Acettoluids, des o-Anisidins ∴ ∴ und des Phenacetins ∴ ∴

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Eberhard Jahns

aus Braunschweig.

ACAD. LAND BAT. BIBL.

Referent:

Herr Professor Dr. Kunckell.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines guten Vaters gewidmet.

Über einige Bromderivate des o- und p-Acettoluids, des o- Anisidins und des Phenacetins.

Einleitung.

Die Einwirkung von Halogen auf Benzol führt zu den verschiedensten Substitutionsprodukten. Über die Chlor- und Bromverbindungen, die sämtlich dargestellt sind, sind viele Abhandlungen geschrieben, die in der Litteratur angeführt sind.[1])

Meistenteils genügt jedoch die Einwirkung von Halogen allein nicht; man setzt in diesen Fällen eine als Überträger wirkende Substanz zu, wie Jod, Antimonchlorid, Eisenchlorid usw.

Salpetersäure wirkt auf Benzol nitrierend ein. Eine weitere Einführung von Nitrogruppen wird durch Behandlung der Substanz mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpeter-

[1]) Annal. 176,41; J. 1864, 524;
Bl. 48, 211; A. ch. [3] 52, 309;
Annal. 164, 176; Bl. 48, 213.

säure erreicht. Es entstehen Mono- und Dinitro-Benzole etc., die meistens durch Eingießen der Lösung in Wasser ausgeschieden werden. Läßt man nun auf die halogensubstituierten Produkte Salpetersäure oder ein solches Nitriergemisch einwirken, so entstehen Chlor- resp. Bromnitroverbindungen; auch diese Verbindungen sind alle dargestellt und beschrieben in der Litteratur. [1])

Bei den Homologen des Benzols tritt das Halogen in der Kälte in den Kern, in der Siedehitze jedoch ausschließlich in die Seitenkette. Dasselbe gilt auch, wenn sich das Gemisch infolge der Reaktion erwärmt. Leitet man Chlor in Gegenwart von Jod in Toluol ein, so entstehen o- und p-Chlortoluol. Beim Chlorieren in Gegenwart von Eisenchlorid entstehen Dichlortoluole. Zu bemerken ist noch, daß Halogen, besonders Chlor im Sonnenlicht intensiver einwirkt.

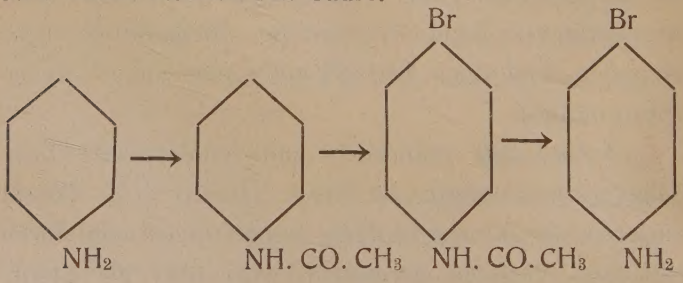
Auch bei der Einwirkung von Brom auf Toluol entsteht im Sonnenlicht ein Dibromid,[2]) hauptsächlich im Beisein von Jod. Gewöhnlich entstehen beim Bromieren von Toluol o— und p— Bromtoluol nebeneinander, und nach Fittig[3]) auch eine kleine Menge Dibromtoluol.

Toluol läßt sich leicht mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure zu Nitro- Dinitro- etc. Toluol nitrieren, die Chlornitrotoluole werden meist nicht durch einfaches Nitrieren dargestellt, wohl aber die Chlordinitrotoluole aus den Chlornitroverbindungen, ebenso die

[1]) Z. 1866, 621, Annal. 121, 357.
[2]) Annal. 176, 286.
[3]) Annal. 147, 39.

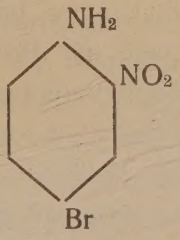
Dichlornitro- und die Dichlordinitroprodukte. Von den Bromnitrotoluolen lassen sich schon drei durch Nitrieren herstellen: m – Brom – o – Nitrotoluol,[1]) aus m – Bromtoluol, 4 – Brom – 2 – Nitrotoluol[2]) und 4 – Brom – 3 – Nitrotoluol[3]) die letzteren aus dem p – Bromtoluol. Die Dibromdinitrotoluole werden durch Nitrieren erhalten. Bei obigen Verbindungen habe ich nichts über die Ersatzfähigkeit eines oder beider Bromatome gefunden, wohl aber bei einer Trinitroverbindung dem 3,5 – Dibromtrinitrotoluol,[4]) das mit alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr erhitzt unter Bildung von Trinitro(s) – Toluylendiamin reagiert.

Anilin läßt sich leicht substituieren. Die Halogene wirken sehr heftig auf dasselbe ein und es entstehen viele Nebenprodukte. Man führt deshalb zweckmäßig erst einen Säurerest ein und behandelt das entstandene Anilid (am besten Acetanilid) mit Chlor oder Brom und zerlegt dann das entstandene Produkt mit Alkali oder durch Kochen mit Säure.

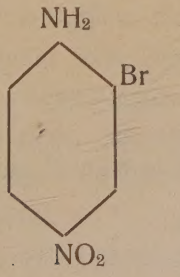


[1]) Annal. 168, 170.
[2]) Annal. 168, 176.
[3]) Annal. 168, 177.
[4]) B. 21, 3501.

In Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure entsteht die meta-Verbindung, sonst die ortho- und para-Verbindungen. Es lassen sich so leicht Monochlor-, Monobrom-, Dichlor- und Dibrom-Verbindungen des Anilins herstellen. Das Nitrieren[1]) dieser Halogenprodukte gelingt leicht, ebenso umgekehrt, jedoch entstehen bei verschiedener Reihenfolge der Reaktionen auch verschiedene Verbindungen, je nach der Ersteinführung des Halogens oder der Nitrogruppe. Bromiert man z. B. zuerst und nitriert dann, so entsteht p – Brom – o – nitroanilin:



In umgekehrter Reihenfolge der Reaktionen entsteht o – Brom – p – nitroanilin.

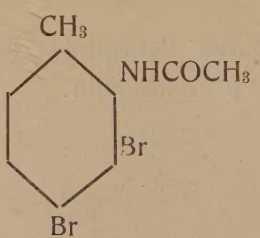


Ebenso verhalten sich die Toluidine. Auch hier

[1]) J. 1870, 351) Annal. 196, 225.

wird zweckmäßig die Acetverbindung halogenisiert und dann hieraus die Base hergestellt. Claus und Stapelberg stellten Chlor-acettoluid[1]) her durch Einwirkung von 15% Chlorkalklösung auf o – Acettoluid in essigsaurer Lösung und spalteten dann die Acetylgruppe mit alkoholischem Kali ab. Dieselben gelangten auch zu einem Dichlorprodukt durch Chlorieren des in alkoholischem Eisessig gelösten o – Acettoluids.[2])

Wroblewsky stellte Bromverbindungen her, indem er das in Wasser suspendierte o – Acettoluid bromierte.[3]) Im Gegensatz dazu stellte er eine Dibromverbindung direkt aus dem o – Toluidin her, indem er durch dessen salzsaure Lösung einen mit Brom geschwängerten Luftstrom leitete.[4]) Nach Verbrauch von vier Atomen Brom bildete sich Dibrom – o – toluidin. Er sättigte dann mit Kalk ab und destillierte mit Wasserdämpfen folgendes Dibrom – o – acettoluid über:



Abenius und Widmann[5]) stellten ein Tribrom –

[1]) Annal. 274, 286.
[2]) Annal. 274, 291.
[3]) Annal. 168, 162.
[4]) Annal. 168, 287.
[5]) J. pr. [2] 38, 287.

o – Acettoluid her durch Eintröpfeln von Brom in auf 160° C erhitztes o – Acettoluid. Bei letzterem ist aber ein Bromatom in die Acetylgruppe getreten. Es schien nun sehr interessant, ein noch unbekanntes Dibromid des o – Acettoluides auf direkte Weise herzustellen, jedoch gelang mir das bei meinen Versuchen im Bombenrohr nicht. Ich erhielt wohl ein bei ungefähr 180° C schmelzendes Produkt, dessen Analysen auf einen für zwei Brom berechneten Körper übereinstimmten, der Schmelzpunkt stieg auch nicht nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol. Mit Ligroin jedoch ausgezogen, ging eine Verbindung in Lösung, die bei 156° C schmolz, während der Schmelzpunkt des Rückstandes auf 207° stieg. Ich hatte es also mit einem Gemisch aus Mono- und Tribromacettoluid zu tun, was die Analysen bestätigten. Das salzsaure Salz des Monobrom – o – acettoluids krystallisierte in rosa glänzenden Blättchen und sublimierte oberhalb 290° C. Auch von p – Toluidin hat Wroblewsky durch direkte Einwirkung des Chlors ein Chlortoluidin[1]) erhalten, ebenso durch Chlorieren des Chlortoluidins ein Dichlortoluidin.

Ich habe versucht nach Wroblewsky[2]) und nach Erdmann[3]) das p – Acettoluid zu chlorieren. Ersterer arbeitete in wässeriger, letzterer in konzentrierter Eisessiglösung. Sie erhielten aber verschieden schmelzende Produkte.

Wroblewsky's Chloracettoluid schmolz bei 98° C,

[1]) Annal. 168, 199.
[2]) Annal. 168, 196.
[3]) B. 24, 2766.

Erdmann's bei 111—112° C, das von Bellmann und Klotz, die unter Abkühlung in sehr verdünnter Lösung operierten, bei 114—115°. Erdmann bezeichnet die Reaktion als überaus einfach. Ich habe genau nach seinen Angaben verfahren und bekam auch eine in weißen Nädelchen krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 111° C, jedoch ergab die Analyse, daß das Präparat eine Mischung von unreinen, teilweise gechlorten Substanzen sein mußte, die durch Umkrystallisieren nicht zu trennen waren. Ich werde unten noch darüber berichten.

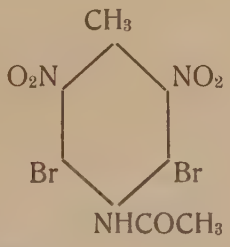
Von den Bromverbindungen des p–Acettoluids hat Wroblewsky das Monobrom–p–acettoluid[1]) hergestellt durch Bromieren von Acettoluid in wässeriger Suspension, Ulffers und Janson[2]) das Dibromid durch Acetylieren des betreffenden Toluidins. Ich versuchte die Bromierung auf direktem Wege zu erreichen und es ist mir gelungen, zwei Bromatome durch Erhitzen unter Druck einzuführen. Die Reaktion, die ich noch beschreiben werde, geht sehr einfach vor sich. Es resultierte ein in fast durchsichtigen, weißen Säulen krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 199—200°, welch letzterer nach zweimaligem Umkrystallisieren erreicht war. Ich führte nun zunächst eine Nitrogruppe ein, um das Verhalten der Bromatome kennen zu lernen. Merkwürdigerweise waren sie nicht lockrer geworden. Selbst beim Kochen mit Anilin bildete sich kein Produkt,

---

[1]) Annal. 168, 153.

[2]) B. 27, 99.

in dem das Brom durch einen Anilinrest ersetzt war. Sogar unter Druck erhitzt, war nur eine Spur abgespaltener Bromwasserstoffsäure nachzuweisen. Dieses Mononitro – m – m – Dibrom – p – acettoluid habe ich zu einem Derivat des Dibrom-Metaphenylendiamins reduziert. Ich führte eine weitere Nitrogruppe ein, was schon schwieriger war. Es hängt das Gelingen dieser Reaktion von der strengen Innehaltung bestimmter Vorschriften ab, die ich unten angeben werde. Auch selbst aus dieser Verbindung



m – m – Dibrom m – m – dinitro p – acettoluid.

konnte ich mit Anilin keinen reinen Körper isolieren. Wohl wurde soviel Brom abgespalten, daß ich mit Kupferdraht kaum noch eine wahrnehmbare Reaktion erhielt, jedoch bildete sich nur eine schwarze, etwas harzige unerquickliche Masse, die ich nicht reinigen konnte. Auch die Einführung einer Carboxylgruppe durch Oxydation der Methylgruppe hatte kein anderes Resultat inbezug auf die Lockerung eines Bromatoms. Ich kann also Schöpff,[1]) der die Regel aufstellte, daß das Halogenatom des Benzolkernes bei gleichzeitiger

[1]) B 24, 3784.

Anwesenheit zweier negativer Gruppen in o – und p – Stellung, ebenfalls bei Anwesenheit nur einer Nitrogruppe, leicht zu ersetzen ist, nicht beistimmen, was das Dibrom – p – acettoluid und dessen Derivate anbelangt. Ich habe dann einige Körper, in denen ein Alkyl durch Sauerstoff an den Kern gebunden ist, auf die Einwirkung von Brom hin untersucht.

Auf Phenol wirkt Brom direkt bromierend ein, wie Hübner und Brenken[1]) gezeigt haben, die ein Monobromphenol dargestellt haben, dessen Identität mit einem aus Bromsalicylsäure dargestellten Bromphenol sie nachgewiesen haben. Tribromphenol erhält man sogar aus ganz verdünnter wässriger Phenollösung mit Bromwasser. Ebenso sind die meisten anderen Halogenphenole dargestellt worden, wie in der Literatur angegeben ist.[2]) Ebenso wirkt Chlor beim Einleiten in Phenol, es entstehen Chlorphenole.[3]) Auf diese Halogenprodukte wirkt rauchende Salpetersäure oder ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nitrierend ein unter Bildung der verschiedensten Mono- und Di- etc. Verbindungen.[4]) Bei den Halogenphenolen wirkt sogar bisweilen verdünnte Salpetersäure schon.

Das Verhalten der Phenolaether ist ähnlich, wenn auch die Reaktion nicht so leicht vor sich geht. Es

[1]) B. 6, 171.

[2]) Annal. 137, 205 Annal. 43, 212; Annal. 137. 209.

[3]) Annal. 173, 303; Annal. 23, 60; Annal. 43, 209.

[4]) Annal. 7, 190; Annal. 7, 185, Annal. 137, 203.

entstehen bei längerem Einwirken Chlor- bezw. Bromprodukte,[1]) während die Halogen-Nitrophenolaether meist aus Halogennitrophenolsalzen und Halogenalkyl dargestellt werden. Jedoch gibt es auch Darstellungen durch Nitrierung der Halogenphenolaether.[2])

Die Amidophenole reagieren wenig mit Halogen. Die Halogenverbindungen werden meist aus den Halogennitroverbindungen durch Reduktion hergestellt, oder nach der Sandmeyer'schen Reaktion.

Dagegen lassen sich die Amidophenolaether sehr gut halogenisieren, allerdings in der Form ihrer Acetylderivate. Auch Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure reagiert mit ihnen und nitriert sie. So habe ich versucht, die noch unbekannten Dibromverbindungen sowohl des Aethyl- als auch des Methyl-Aethers des o— bezw. p -Acetylamidophenols darzustellen, was mir glatt in einer Lösung von Brom in Chloroform durch Erhitzen im Einschmelzrohr gelang. Es sind bisher nur die Monobromprodukte dargestellt worden und zwar durch Bromieren des Phenacetins mit Bromlauge (einer Lösung von 60 g Brom in 65 ccm Natronlauge [40 %.[3]] Auch ist eine Monobromverbindung des Methylaethers dargestellt,[4]) die bei 127° C schmilzt. Dasselbe gilt von den gechlorten Produkten, von denen auch die Monochlorverbindungen hergestellt sind.

---

[1]) A. ch. (6) 20, 519; A. ch. (6) 20, 521; Annal. 52, 331.

[2]) A. ch. (6) 20, 519; B. 32, 156; B. 32, 160.

[3]) B. 30, 477; B. 32, 159.

[4]) B. 32, 162 Annal.

Herold[1]) hat auch Nitrierungsversuche angestellt, bei denen er die Substanz in Eisessig löste und vorsichtig rauchende Salpetersäure zusetzte. Er gelangte so bis zu einem Acetylchlortrinitroanisidin.

Durch Kochen der Dibromide der Acetamidophenolaether mit konzentrierter Salzsäure gelang es mir, die Acetylgruppen abzuschalten und ich erhielt die wenig beständigen salzsauren Salze der betreffenden Dibromamidophenolaether.

Mit Salpetersäure verharzten beide Dibromverbindungen.

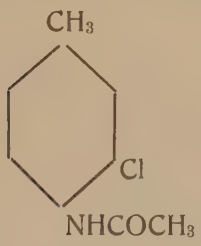
Die Beweglichkeit der Bromatome habe ich hier nicht weiter untersucht, weil ich keine Nitroderivate derselben herstellen konnte.

Die näheren Angaben über die Ausführung der Reaktionen werde ich unten machen.

[1]) B. 15, 1686.

Experimenteller Teil.

m–Chlor p–acettoluid.



Diesen Körper hat nach der Literatur zuerst Erdmann[1]) in glatter Weise dargestellt. Er schreibt über die Darstellung: In geräumigen mit Rückflußkühler versehenen Retorten wird je 1 kg. p–Toluidin mit Eisessig in geringem Überschuß 12 Stunden lang im Sieden erhalten und alsdann der überschüssige Eisessig abdestilliert. Der geschmolzene Rückstand wird in eine Schale gegossen, worin er beim Erkalten als eine etwas gefärbte Krystallmasse erstarrt. Das auf diese Weise erhaltene p–Acettoluid wird in Portionen zu je 100 g in 100 ccm Eisessig heiß gelöst, je drei Portionen

[1]) B. 24, 2766.

werden noch heiß in miteinander durch Glasröhren luftdicht verbundenen Kolben gleichzeitig aus einem ca. 160 g (d. h. etwas mehr als die berechnete Menge) Chlor liefernden Kipp'schen Apparate chloriert. Der außerordentlich starke Chlorstrom wird anfangs schon im ersten Kolben vollständig absorbiert, wobei der Kolbeninhalt ohne äußere Erwärmung siedend heiß bleibt.

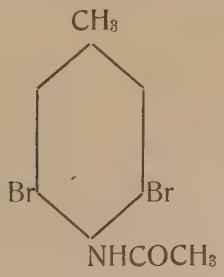
Ist aber das Acettoluid im ersten Kolben völlig in Chloracettoluid umgewandelt, so geht die Hauptmasse des Chlors durch und wird im zweiten Kolben aufgenommen, was sich auch in einer starken Temperaturerhöhung desselben zeigt. Nun entfernt man den ersten Kolben, um eine weitere Einwirkung des Chlors auf das gebildete Monochloracettoluid, welche übrigens nicht leicht stattzufinden scheint, zu verhindern u. s. f. Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt rasch zu einer krystallinischen Masse. Das so erhaltene m – Chlor p – acettoluid, von dem noch anhaftenden Harz zu befreien und in ganz reinem Zustand zu gewinnen, hat keinerlei Schwierigkeit, aus Alkohol sowie aus Chloroform-Ligroin krystallisiert es in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 111—112°.

Soweit Erdmann. Ich habe nach seinen Angaben versucht, sowohl mit 3 hintereinander verbundenen Kolben wie einzeln die Chlorierung durchzuführen, ich erhielt wohl auch das in hübschen Nadeln vom Schmelzpunkt 111° C krystallisierende Präparat, jedoch zeigte die Analyse, daß mein Körper keineswegs rein war.

Statt 19,3 % Cl., die berechnet waren, fand ich 8% Cl.

Ich habe dann nach Wroblewsky in wässeriger Lösung gearbeitet und erhielt eine dunkle, schmutzige Masse, die ich wiederholt am Rückfluskühler mit Wasser auszog und die gut krystallisiert den richtigen Schmelzpunkt hatte. Auch diese Art der Darstellung scheint mir zu versagen. Da ich mit der Darstellung dieser Chlorverbindung, von der ich ausgehen und verschiedene andere Substanzen darstellen wollte, Schwierigkeiten hatte, so versuchte ich, denselben Körper zu bromieren, da Brom besser reagiert und infolge seines tropfbar flüssigen Zustandes besser abgewogen werden kann. Da die Derivate der Monobromverbindungen zum großen Teil bekannt sind, hoffte ich nach meiner Methode ein Dibromprodukt zu erlangen, eine Reaktion, die im Bombenrohr sehr glatt vor sich ging.

m. m–Dibrom p–acettoluid.



Als Ausgangsmaterial benutzte ich p – Acettoluid, das ich bromierte und zwar nicht nach den früheren Methoden von Wroblewsky oder Ulffers und von

Janson[1]) durch Acetylieren des m. m. Dibrom- p. toluidins, sondern auf folgende höchst einfache Weise im Einschmelzrohr. Von den ca. 30 Versuchen, die ich systematisch unter verschiedenem Druck und bei verschiedener Temperatur vornahm, war der folgende mit den angegebenen Gewichtsmengen am ergibigsten:

Zu 10 g p. Acettoluid brachte ich im Einschmelzrohr eine Lösung von 15 g Brom in 25 g Chloroform in kleinen Mengen. Um eine vorzeitige Reaktion und dadurch eine Verflüchtigung des Broms zu verhindern kühlte ich das Gemisch, das sich sonst auf ungefähr 50—60° C erwärmen würde, in Eis während des Eintragens. Nach vierstündigem Erhitzen des zugeschmolzenen Rohres auf 100—110° C ist der Rohrinhalt bedeutend heller (gelbbraun) geworden. Läßt man das Rohr längere Zeit stehen, (bei ungefähr 5—10° C), so erstarrt der ganze Inhalt zu einer gelben Masse. Zur weiteren Verarbeitung goß ich die noch flüssige Reaktionsmasse in eine Porzellanschale und erhitzte auf dem Wasserbade unter Zugabe von wenig Wasser zur Vertreibung des Chloroforms. Hierbei schieden sich auf der Oberfläche des Wassers weißgelbe Stücke ab, und nach dem Erkalten war die ganze Reaktionsmasse unter dem Wasser zu einer gelben wachsartigen Masse erstarrt. Aus dieser erhielt ich durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol weiße Nadeln, die zwischen 193—196° C schmolzen. Noch einmal aus Benzol umkrystallisiert schmolzen sie bei 199—200° C,

[1]) Ber. 27, 99.

wie dieses auch von Ulffers und von Janson angegeben ist. Ich erhielt auf diese Weise[1]) aus 10 g p. Acettoluid 6 g m. m. Dibrom p. acettoluid. Dieses löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Aether, noch schwerer in Benzol.

Analysen:

0,1286 g Subst.: 0,1618 g Ag. Br.

Für $C_9 H_9 ONBr_2$

berechnet: 52,1 % Br.

gefunden: 53,4 % Br.

0,1606 g Subst.: 0,0512 g H_2O

und 0,2098 g CO_2

berechnet: 2,93 % H; 35,63 % C.

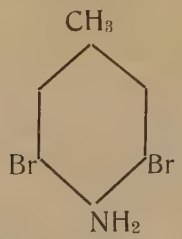
gefunden: 3,54 % H; 35,16 % C.

Obgleich die Halogenbestimmung um etwas mehr als 1% differiert, habe ich keine weitere ausgeführt, weil der Schmelzpunkt mit dem in der Litteratur angegebenen übereinstimmt. Bei den ersten Versuchen nahm ich die berechnete Menge Brom d. h. auf 10 g p. Acettoluid ließ ich 22 g Brom im geschlossenen Rohre einwirken. Hierbei war die Ausbeute an Dibromid viel geringer. Es bildeten sich braunschwarze harzige Produkte. Die beiden Bromatome treten bei der Reaktion beiderseits in m – Stellung zur Methylgruppe. Die Konstitution ist durch die Abspaltung der Acetylgruppe leicht zu beweisen, die durch Kochen des Produktes mit 20 %tiger Salzsäure am Rückflußkühler bewerkstelligt wurde. In ca. 3/4 Stunden hatten sich

[1]) B. 41, 4111 (1908).

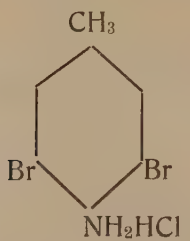
0,5 g der Substanz in 50 ccm 20 % Salzsäure gelöst. Durch Neutralisieren schied sich die freie Base ab, das in der Litteratur bekannte:

3,5 – Dibrom – 4 – Amido—1—Methylbenzol[1])
vom Schmelzpunkt 73° C.



Die Bromatome müssen also in Metastellung stehen.

Salzsaures Salz des Dibrom–p–toluidins.



Das m. m. Dibrom p. toluidin hat nach Wroblewsky seine Basicität gänzlich verloren: es soll keine Salze bilden. Ich habe aber leicht das salzsaure, das Platindoppelsalz und das bromwasserstoffsaure Salz nach folgender Methode erhalten:

[1]) Annal. 168, 169.

Ich löste das Dibrom – p. acettoluid in 20 %tiger Salzsäure über freier Flamme am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten schieden sich weiße Nädelchen aus, die bei 153° C schmolzen. Die Verbindung ist jedoch sehr labil. Schon beim Lösen in heißem Alkohol oder in Wasser zersetzt sie sich und es resultiert das bei 73° C schmelzende Dibrom-p. toluidin.

Analyse:

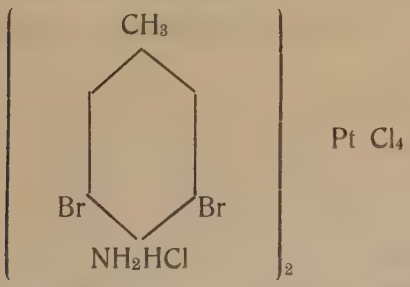
0,2299 g Subst: 0,4338 g Ag. Br. + Ag. Cl.

Für $C_7 H_8 NBr_2 Cl$.

berechnet: 66,1 % Br_2 + Cl.

gefunden: 65,72 % Br_2 + Cl.

Platindoppelsalz des Dibrom–m. toluidins.



Das Platindoppelsalz erhielt ich durch Versetzen einer Lösung des Dibrom – p. toluidins in konzentrierter Salzsäure mit wässrigem Platinchlorid im Überschuß. Die Reaktion trat sofort ein und es schieden sich gelbe Krystalle aus, die bei ca. 270° C unter Dunkelwerden zusammensinterten und bis 360° C noch nicht schmolzen.

Analyse:

0,1584 g Subst.; 0,0315 g Pt.

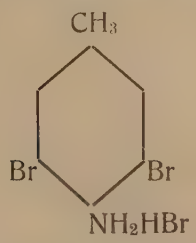
Für $(C_7 H_8 Br_2 Cl N_2)_2 Pt Cl_4$

berechnet: 20,0 % Pt

gefunden: 19,88 % Pt.

Krystallwasserbestimmung 0,1510 g Substanz verloren bei 105° C getrocknet: 0,0008 g an Gewicht. Dieses entspricht 0,53 %. Bei Verlust von Krystallwasser müßte der Prozentsatz jedoch ein ungleich höherer sein. Der geringe Gewichtsverlust wird wahrscheinlich auf ein Entweichen von Salzsäure zurückzuführen sein.

Bromwasserstoffsaures m. m–Dibrom–p. toluidin.



Löste ich Dibrom – p. acettoluid in konzentrierter 30 %tiger Bromwasserstoffsäure, so erhielt ich nach dem Erkalten eine Ausscheidung von weißen, glänzenden Nädelchen, die bei 225° C schmolzen. Auch dieses Salz ist wenig beständig. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft wird es zerlegt.

Analyse:

0,1713 g Subst.: 0,2656 g Ag Br.

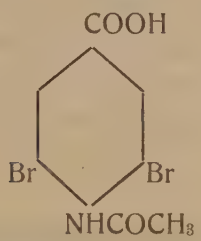
Für $C_7 H_8 NBr_3$

berechnet: 69,3 % Br.

gefunden: 65,9 % Br.

Die Differenz ist durch die leichte Zersetzlichkeit des Salzes begründet.

m. m. Dibrom p. acetamino benzoësäure.



Diese Säure erhielt ich durch Oxydation des Dibromproduktes mit Kaliumgermanganat. Ich bekam zuerst in schwefelsaurer Lösung wenig Ausbeute, sodaß eine weitere Verarbeitung der Säure kaum möglich war. Ich versuchte dann in neutraler Lösung die Reaktion vor sich gehen zu lassen und setzte zur Absättigung der freiwerdenden Oxyde Magnesiumsultat zu. Die Ausbeute war eine weit bessere. Ich suspendierte 1 g der Substanz in einer Lösung von 1 g Magnesiumsulfat in Wasser und fügte 0,5 g krystall. Kaliumpermanganat hinzu. Dieses Gemisch erhitzte ich 6—7 Stunden am Rückflußkühler über freier Flamme, filtrierte dann ab,

fällte das überschüssige Magnesium mit Natronlauge, filtrierte nochmals ab und engte das Filtrat ein. Nach dem Erkalten säuerte ich mit verdünnter Salzsäure an. Die Säure fiel jetzt in weißen Flocken aus, die auf Thon abgepreßt bei 265° C schmolzen. Zweimal umkrystallisiert aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 273° C. Die Säure löst sich leicht in Natronlauge und kann auch durch Lösen und Ausfällen gereinigt werden.

Analyse:

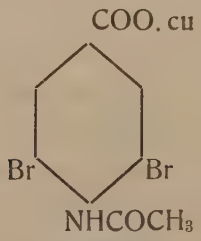
0,1422 g Subst.: 0,1590 g Ag Br.

Für $C_9 H_7 O_3 NBr_2$

berechnet: 47,5 % Br.

gefunden: 47,6 % Br.

Kupfersalz der m. m. Dibrom-p. acetaminobenzoësäure.



Die Säure kochte ich mit Wasser, da sie in demselben schwer löslich ist, setzte Kupferkarbonat in fester Form zu, filtrierte vom ungelösten Kupferkarbonat ab und dampfte das Filtrat ein. Allmählich schied sich

das grüne Kupfersalz aus. Die Analyse stimmt für einwertiges Kupfer:

Analyse:

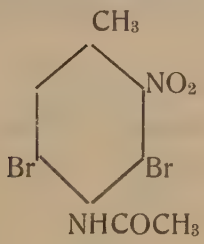
0,0959 g Subst.: 0,0157 g CuO

Für $C_9 H_6 O_3 NBr_2 Cu$

berechnet: 16,0 % Cu

gefunden: 16,3 % Cu.

Mononitro–m. m–dibrom–p. acettoluid.



Gibt man ungefähr 1 g des vorbeschriebenen Dibromides in ungefähr 3 ccm rauchende Salpetersäure, so steigt die Temperatur der gelben Lösung von 15° auf 34—35° C und die Farbe geht in braunrot über. Nach 10 Minuten langem Einwirken goß ich die Lösung in Eiswasser. Hier schied sich eine weißgelbliche Substanz flockig aus, während das Filtrat sich rötete. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildeten sich weiße verfilzte Nädelchen, die bei 238° C schmolzen. Wiederholt umkrystallisiert steigt der Schmelzpunkt bis auf 240° C.

Analyse:

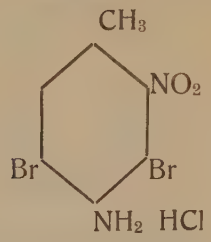
0,0986 g Subst.: 0,1034 g Ag Br.

0,2372 g Subst.: 15,4 ccm N (10° 762 mm).

Für $C_9 H_8 O_3 N_2 Br_2$
berechnet: 45,4 % Br, 7,8 % N.
gefunden: 44,7 % Br, 7,9 % N.

Dieses Nitroprodukt löst sich schon in der Kälte in Natronlauge, schneller beim Erhitzen. Es ist ferner leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

Salzsaures Salz des Mononitro–m. m–dibrom–p. toluidins.



Die Abspaltung der Acetylgruppe versuchte ich sowohl im Rohr wie am Rückflußkühler mit 20 %tiger Salzsäure.

Im Rohr 12 Stunden auf 115° C erhitzt, resultierte eine braungelbe, harzige Masse, die, mehrfach umkrystallisiert, bei 125° C schmolz.

Am Rückflußkühler gekocht, löste sich der Körper nur schwer in Salzsäure, auch selbst unter Zusatz von Alkohol. Nach dem Erkalten schieden sich goldgelbe glänzende Flitter ab, deren Schmelzpunkt sehr schwer zu bestimmen ist. Sie beginnen bei 140° sich zu verändern und sind unter Zersetzung bei 160° geschmolzen.

Das Präparat scheint also wenig rein zu sein. Versuche dasselbe durch Umkrystallisieren aus Salzsäure zu reinigen schlugen fehl. Die Analyse bestätigte die Vermutung, daß das Salz mit anderen Substanzen vermischt war.

Analyse:

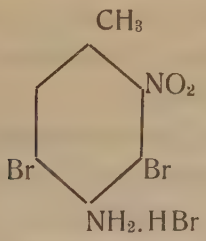
0,12 g Subst.: 0,1415 g Halogensilber

Für $C_7 H_7 O_2 N_2 Br_2 Cl$

berechnet: 53,0 % Br_2 + Cl

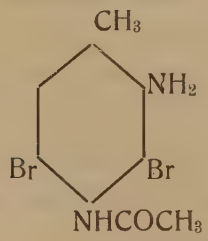
gefunden: 44,4 % Br_2 + Cl.

Bromwasserstoffsaures Salz des Mononitrodibrom p. toluidins.



Da ich mit Salzsäure ein so schlechtes Resultat bekommen hatte, versuchte ich die Abspaltung der Acetylgruppe mit Bromwasserstoffsäure zu erreichen. Ich kochte die Substanz am Rückflußkühler bis zur vollständigen Lösung mit HBr von ungefähr 30—35 %. Nach dem Erkalten schied sich ein gelber Niederschlag aus, der bei 196° C schmolz.

Dibrom–m–monoacettoluylendiamin.



Diese Substanz ist von F. Tiemann[1]) zuerst dargestellt, der jedoch die Stellung der Bromatome nicht nachgewiesen hat. Tiemann stellte den Körper aus dem Monacettoluylendiamin durch Zusetzen von Bromwasser her. Nach längerem Stehen und zeitweisem Umschütteln trübte sich die Lösung und es schied sich die Dibromverbindung ab, die er aus Alkohol umkrystallisierte. Die kleinen gruppenweise zusammengelagerten spießigen Krystalle schmolzen unter Schwärzung bei 208° C.

Ich reduzierte das Mononitro – dibromacettoluid mit Zink und Salzsäure oder mit Zink und Essigsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid, das katalytisch wirkt. Die Stellung der Bromatome ist infolgedessen bekannt (m-m). Ich ließ die Reaktion längere Zeit vor sich gehen und machte mit Natronlauge alkalisch. Zuerst mit Äther ausgeschüttelt, dann denselben verdunstet und in Wasser aufgenommen, schieden sich kleine weißgraue Krystalle aus, die bei 206° später bei 208° C unter Schwärzung schmolzen.

[1]) B. 3, 221.

Wiederholt aus Benzol umkrystallisiert steigt der Schmelzpunkt auf 219°. Die Analyse bestätigte die Reinheit meines Produktes.

Das Produckt löst sich in verdünnter und konzentrierter Salzsäure, in Essigsäure und kalter, conc. Schwefelsäure. In konzentrierter Salpetersäure löst es sich mit brauner Farbe. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nichts aus, sondern die Lösung wird gelb.

Die Reduktion ist in schwefelsaurer Lösung nicht ausführbar; die größte Ausbeute erhielt ich mit Zink und Essigsäure.

Analyse:

0,1126 g Subst.: 0,1330 g Ag Br.

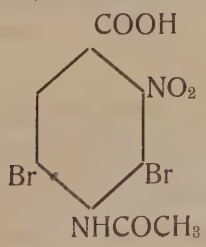
Für $C_9 H_{10} OBr_2 N_2$

berechnet: 50,0 % Br.

gefunden: 50,2 % Br.

Beim Kochen des Mononitro – mm – dibromacettoluids mit Anilin tauscht dasselbe kein Bromatom aus. Wohl aber ist im Filtrat des unter Druck mit Anilin auf 250° erhitzten Nitrokörpers Bromwasserstoffsäure nachzuweisen. Außerdem resultierte eine schwarze Masse, die jedoch nicht weiter untersucht worden ist.

Mononitro–m. m. dibrom –p. acetaminobenzoesäure



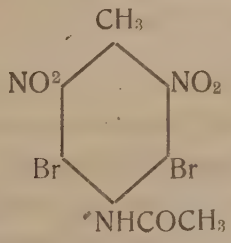
Um diese Säure zu erhalten, habe ich viele Versuche angestellt, die jedoch meistens fehlschlugen. Zunächst ging ich analog der oben erwähnten Oxydation vor, ich kochte 1 g Mononitrodibromacettoluid mit 1 g Kaliumgermanganat unter Zusatz von Magnesiumsultat. Die Substanz wurde zu weit oxydiert und es entstand nach Ausfällen des Magnesiums mit Natronlauge beim Ansäuern statt des Säureniederschlages nur ein heftiges andauerndes Aufbrausen: es war also alles zu Kohlensäure oxydiert. Ich setzte dann die berechnete Menge Kaliumgermanganat (0,5 g) mit (0,9 g) Nitrodibromacettoluid in schwach schwefelsaurer, wässriger Suspension an auf dem Wasserbade und digerierte eine Stunde. Ich dampfte ein und säuerte an: es war alles zu Kohlensäure geworden; ich variierte dann Temperatur und Zeit verschiedentlich immer mit negativem Resultat. Ich versuchte dann die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure durchzuführen. Ich mischte zu diesem Zweck 1 Teil konzentrierte Salpetersäure mit 3 Teilen Wasser und erhitzte auf 130° C im Bombenrohr drei Stunden, löste den Rückstand in Natronlauge und säuerte mit Salzsäure an, es schied sich eine gelbliche Masse aus, die keinen Schmelzpunkt besaß, der sich feststellen ließ, er kann zwischen 100° und 150° sich befinden, die Substanz war indes nicht rein zu bekommen

Auch Wasserstoffsuperoxyd wirkt nicht ein. Bei den Versuchen löste ich die Substanz in Alkohol oder suspendierte sie in Wasser, machte mit Natronlauge alkalisch und setzte auf dem Wasserbade

langsam Wasserstoffsuperoxyd zu. Es entwickelte sich wiederum beim Ansäuern Kohlensäure.

Ich versuchte dann noch Kaliumgermanganat in alkalischer Lösung anzuwenden. Ich suspendierte 1 g Substanz in Wasser, setzte einige Tropfen Natronlauge zu und fügte dann nach und nach 0,8 g Permanganat hinzu und erwärmte verschieden lange auf dem Wasserbade. Ich erhielt einen weißen harten Niederschlag beim Ansäuern, der sich auf dem Tonteller nicht mit dem Spatel zerdrücken ließ und bei 245° C schmolz. Infolge seines Verhaltens muß ich den Niederschlag für ein Gemisch aus anorganischer (Mg.) und organischer Substanz halten. Zur Analyse genügte die Ausbeute nicht. Ich versuchte dann durch Nitrieren der Dibromacetaminobenzoësäure zum Ziele zu gelangen, erhielt jedoch mit rauchender Salpetersäure eine schmutzige rotbraune Masse, die sich nicht durch Umkrystallisieren reiner gestaltete. Nach den vielen fehlgeschlagenen Versuchen halte ich die Darstellung der Verbindung auf den eingeschlagenen Wegen für unmöglich.

m. m-Dinitro m. m-dibrom-p. acettoluid.



In einem Gemisch von 1 Teil konzentrierter

Schwefelsäure und zwei Teilen rauchender Salpetersäure löste ich Dibromacettoluid. Das vorher in Eis gekühlte Gemisch erwärmte sich nach und nach durch das Eintragen der Substanz in kleinen Portionen auf 45° C und färbte sich braun. Ich kühlte dann wieder das Gemisch in Eis und ließ es 20 Minuten stehen. Dann erwärmte ich wieder auf 40°, um die Reaktion einzuleiten und kühlte wiederum. Nach ½ stündigem Stehen goß ich das Gemisch unter kräftigem Schütteln in Eiswasser, der blaßgelbe Niederschlag ballte sich zusammen und wurde abfiltriert. (Der Niederschlag darf nicht rötlich aussehen, in welchem Falle die Substanz durch die Säure teilweise zerstört ist). Das Rohprodukt schmilzt bei 190° C, Umkrystallisiert steigt der Schmelzpunkt auf 270° C und nach wiederholtem Krystallisieren auf 284°.

Analysen:

0,0657 g Subst.: 0,0634 g Ag Br.
0,1290 g Subst.: 12,1 ccm N
(11° C, 763 mm)

Für $C_9 H_7 O_5 N_3 Br_2$
berechnet: 40,3 % Br 11,6 % N.
gefunden: 40,74 % Br 11,0 % N.

Um ein Bromatom zu eliminieren, kochte ich das Dinitrodibromprodukt mit Anilin, nachdem in der Kälte keine Einwirkung stattgefunden hatte; erst nach 5 Minuten langem Kochen schied sich beim Ansäuern mit Salpetersäure ein gelbes Produkt aus, das bei 195°C schmolz. Die Analyse zeigte jedoch, daß nicht ein Bromatom eliminiert

war, sondern ließ die Vermutung aufkommen, daß beide Bromatome abgestoßen wurden. Ein längeres $^1/_4$ stündiges Kochen bestätigte dieses, es war sämtliches Brom aus der Substanz entfernt, sodaß keine Bromreaktion am Kupferdraht eintrat. Es blieb eine schwärzliche Masse übrig, die bei 160° C sich zersetzte. Die Analyse ergab, daß sich kein reines Anilinprodukt gebildet hatte, weiteres war auch nach Umkrystallisieren nicht festzustellen. Mit einer berechneten Menge Anilin im Bombenrohr eingeschlossen und auf 150° drei Stunden lang erhitzt ergab gleichfalls kein anderes Resultat.

Analysen:

a) des 5 Minuten mit Anilin gekochten Produktes:

0,0712 g Subst: 0,0432 g Ag Br.

Für C_{15} H_{13} O_5 N_4 Br

berechnet: 19,5 % Br

gefunden: 25,8 % Br.

b) des mit Anilin im Einschmelzrohr erhitzten Körpers (bromfrei):

0,0940 g Subst.: 10,85 ccm N

(32° C 764 mm)

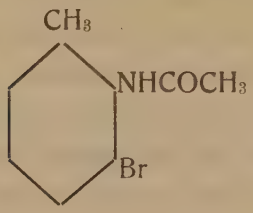
berechnet: 17,3 % N

gefunden: 13,09 % N.

Die Darstellung einer Dinitrodibromacetaminosäure scheiterte an der zu weit gehenden Oxydation. Angewandt habe ich dieselben Methoden, wie bei der Mononitroverbindung. Vielleicht läßt sich dies Verhalten dadurch erklären, daß die NO_2 Gruppen im gegebenen

Falle zur Oxydation ebenfalls beitragen und dadurch sofort die Substanz ganz zu Kohlensäure oxydiert wird.

m. Bromorthoacettoluid.



Ebenso wie die p – Verbindung versuchte ich auch das o. Acettoluid zu bromieren und zwar auch im Einschmelzrohr durch Erhitzen. Wie ich indessen die Versuche auch variierte, was Größe des Rohres, Temperatur und Substanz-Mengen anbelangt, zu dem gesuchten Dibromorthoacettoluid gelangte ich nicht. Erhitzte ich niedriger, oder nahm ich weniger Brom, so erhielt ich das Monobromid, im anderen Falle schließlich das Tribromid. Die beste Ausbeute erhielt ich bei einem Versuche mit folgendem Mengenverhälnis:

Ich fügte zu 10 g o. Acettoluid eine Lösung von 15 g Brom in 25 g Chloroform in kleinen Portionen unter Kühlung in Eiswasser hinzu und erhitzte das ganze im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 100°. Die Lösung war dann bedeutend heller geworden und erstarrte unter Wasser – auf dem Wasserbad digeriert – zu einer fleischfarbenen, festen Masse, die bei 145° C schmolz. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert,

stieg der Schmelzpunkt auf 156° C. Eine Analyse des nunmehr weißen Körpers ergab ein Monobromid.

Analyse:

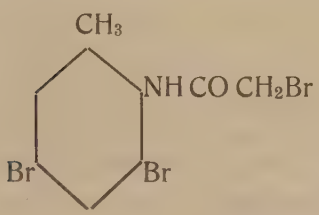
0,2114 g Subst.: 0,1709 Ag g Br

Für C_9 H_{10} ONBr.

berechnet: 35,0 % Br.

gefunden: 34,4 % Br.

Tribrom–o–acettoluid.



Nahm ich etwas mehr Brom, so bekam ich nicht das erwartete Dibromid, sondern gleich einen Tribromkörper, der ein Brom im Acetylrest hatte. Ich erhitzte in diesem Falle 10 g o. Acettoluid mit 20 g Brom in Chloroformlösung auf 100° C im Bombenrohr. Ich erhielt dann nach dem Digerieren zur Vertreibung des Chloroforms ein weißes Produkt, das umkrystallisiert bei 180° schmolz und dessen Analyse auf ein Dibromid stimmte:

0,2466 g Subst.: 0,3074 g Ag Br.

Für C_9 H_9 $ONBr_2$

berechnet: 52,1 % Br.

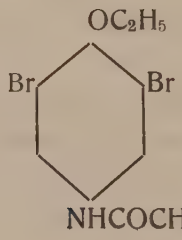
gefunden: 53,0 % Br.

Es stellte sich jedoch heraus, daß die Substanz ein Gemisch aus Monobromid und Tribromid war, die sich mit Ligroin trennen ließen. Das Monobrom–o. acettoluid krystallisierte wieder aus und hatte den Schmelzpunkt 160° C, der bis auf 156° sank, während der Schmelzpunkt des Rückstandes zuerst auf 195° und dann auf 207° C stieg. Der Körper krystallisierte sehr schön in weißen feinen Nädelchen.

Analyse der erhaltenen Substanz:
0,2556 g Subst.: 0,3689 g Ag Br.
Für $C_9 H_8 ONBr_8$
berechnet: 62,2 % Br.
gefunden: 61,8 % Br.

Dampfte ich die wässrige Lösung, mit der die Substanz digeriert war, ein, so schieden sich purpurrote Krystalle aus, die bei 275° C schmolzen, es ist dieses wahrscheinlich ein bromwasserstoffsaures Salz. Die Ausbeute war sehr gering.

Aethylaether des Dibrom–p. acetaminophenols (Dibrom–phenacetin).



Die Darstellung dieses Körpers führte ich im Einschmelzrohr aus. Zu 9 g Phenacetin fügte ich unter Kühlung in Eis 16 g Brom in 25 g Chloroform gelöst, hinzu und erwärmte das zugeschmolzene Rohr 4 Stunden auf beinahe 100° (im Wasserbad). Es hatte sich im Rohr neben einigen Kryställchen eine rotbraune Masse gebildet, aus der ich das übriggebliebene Chloroform unter Wasser auf dem Wasserbade vertrieb. Sodann löste ich die zähflüssige Masse in Äther und kochte 2—3 Stunden mit Tierkohle. Aus dem Filtrat schieden sich nach längerem Stehen weiße Krystalle aus, die ich durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Auswaschen mit demselben reinigte. Ihr Schmelzpunkt war 170° C. Die Analyse ergab, daß der Körper zwei Bromatome enthielt.

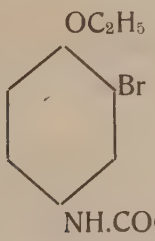
0,1781 g Subst.: 0,1985 g Ag Br.

Für C_{10} H_{11} O_2 NBr_2

berechnet: 47,47 % Br

gefundeu: 47,42 % Br.

Monobrom—phenacetin.



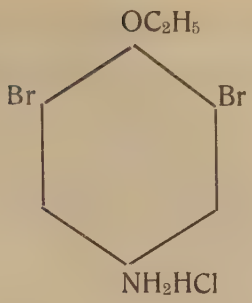
Auch die Monobromverbindung, die Hodureck[1])

[1]) B. 32, 477.

durch Eintragen von Phenacetin (in Eisessiglösung) in Bromlauge erhielt, habe ich so hergestellt nur unter Anwendung anderer Mengenverhältnisse. Ich fügte zu 10 g Phenacetin eine Lösung von 9 g Brom in 20 g Chloroform und verhinderte wieder eine vorzeitige Reaktion durch Abkühlen. Das zugeschmolzene Rohr erhitzte ich 4 Stunden auf 130° und digerierte dann auf dem Wasserbade die mit Wasser übergossene Masse. Mit Ather und Tierkohle gekocht und aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die sich sehr gut ausscheidende Verbindung bei 107° C, wie Hodureck angibt.

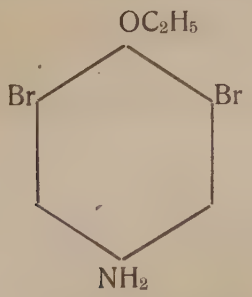
Erhitzte ich ein Gemisch von 10 g Phenacetin und 20 g Brom in 25 g Chloroform gelöst im Bombenrohr auf 165°, so resultierte eine graue schmutzige Masse, die ich nach Vertreibung des Chloroforms durch Lösen in Natronlauge und Wiederausscheiden mit Salzsäure reinigte. Am Geruch und durch sein Auflösen in Lauge war die Verbindung deutlich als ein Kresol zu erkennen. In Äther gelöst, schied sich eine feste braune Masse aus, die bei 145° C schmolz. Sie löste sich leicht in Alkohol und Chloroform. Da sie jedoch aus keinem Lösungsmittel krystallinisch zu erhalten war, habe ich den Körper nicht weiter untersucht.

Die Stellung der Bromatome im Dibrom – p phenacetin habe ich nachgewiesen durch Abspaltung der Acetylgruppe mit konzentrierter Salzsäure. Es bildete sich zunächst das salzsaure Salz, dessen kleine weiße Nadeln bei 230° C. schmolzen.



Zur Analyse behandelte ich die Substanz mit halogenfreier Natronlauge und titrierte nach Volhard. Die Analyse gab zwar ein Prozent zu wenig, jedoch hatte ich das schon vorher vermutet, da die zur Analyse verwandte Substanz schon bei 215° C anfing zu schmelzen. Von dem reinen Produkt konnte ich keine Bestimmung ausführen, da ich zu wenig Ausbeute bekam.

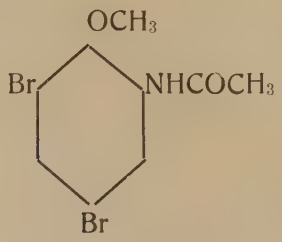
Mit Natronlauge spaltete ich die Salzsäure ab und erhielt die bei 67° schmelzende Base, die Städel[1]) auf andere Weise umständlicher dargestellt hat.



Die Bromatome nahmen also die 2,6-Stellung ein (1=OC_2H_5).

[1]) Annal. 217, 71.

Methyläther des Dibrom–o. acetamino-phenols (Dibrom-o. acetanisidin.):



Ich ging vom o–Anisidin aus und acetylierte es mit Essigsäureanhydrid und destillierte ab. Das Acetylprodukt ging bei 300° C über. Dieses o–Acetanisidin erhitzte ich mit der berechneten Menge Brom im Bombenrohr. Zweckmäßig wendet man 5 g Acetanisidin und 10 g Brom in Chloroformlösung an. Ich erhitzte 4 Stunden im Wasserbad auf 90–100° C und digerierte dann die in Wasser gegossene weiße Masse wie bei der Darstellung des Dibromphenacetins auf dem Wasserbad. Das Produkt wurde fest und bildete einen nun etwas dunkler gefärbten Krystallkuchen. Aus Alkohol umkrystallisiert schmolzen die schönen Würfel bei 140° C.

Analyse:

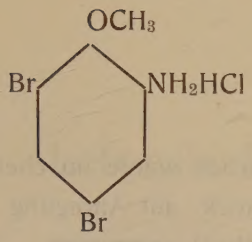
0,2434 g Subst.: 0,2795 g Ag Br.

Für $C_9 H_9 O_2 NBr_2$

berechnet: 49,5 % Br.

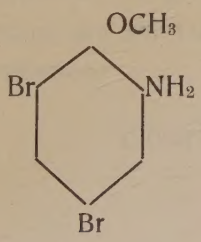
gefunden: 48,9 % Br.

Ich stellte auch hiervon das salzsaure Salz her, durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure.



Die Substanz löste sich zuerst und schied sich hernach in weißen glänzenden Nädelchen wieder aus, die sich bei 212° schwärzten und bei 220° C schmolzen.

Ich spaltete dann das Salz mit Natronlauge und erhielt die sich in öligen Tropfen abscheidende Base, die nach 24 stündigem Stehen zu harten braungelben, bei 108° C schmelzenden Krystallen erstarrt war, von folgender Konstitution.



Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. F. Kunckell angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Kunckell auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank abzustatten für das der Arbeit stets entgegengebrachte Interesse und die mir bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge.

Lebenslauf.

Am 17. Januar 1883 wurde ich als Sohn des Kreiszimmermeisters Eberhard Jahns zu Wolfenbüttel geboren. Ich besuchte das Herzogl. Gymnasium daselbst bis zur Untersekunda einschließlich, dann das Herzogl. Neue Gymnasium zu Braunschweig, wo ich Ostern 1901 die Reifeprüfung bestand. Ich studierte in Marburg, München und Rostock, zuerst Mathematik, seit dem 5. Mai 1904 Chemie. Das Verbandsexamen bestand ich in Rostock, fertigte daselbst auch obige Arbeit an und bestand am 27. Oktober 1909 dort das mündliche Doktorexamen.

Eberhard Jahns.

Eichemeyer & Fett, G. m. b. H.
Rostock i. M.